

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2004-284938

(P2004-284938A)

(43)公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51)Int.Cl.⁷
C01B 31/02F1
C01B 31/02 101Fテーマコード(参考)
4G146

審査請求 未請求 請求項の数 10 O.L. (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2003-295661(P2003-295661)
 (22)出願日 平成15年8月19日(2003.8.19)
 (31)優先権主張番号 03114036.X
 (32)優先日 平成15年3月19日(2003.3.19)
 (33)優先権主張国 中国(CN)

(71)出願人 503023069
 鴻富錦精密工業(深▲セン▼)有限公司
 中華人民共和国広東省深▲セン▼市寶安区
 龍華鎮油松第十工業区東環二路2号
 598098331
 清華大学
 中華人民共和国北京市海淀区清華大学10
 0084
 (74)代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74)代理人 100108578
 弁理士 高橋 詔男
 (74)代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆

最終頁に続く

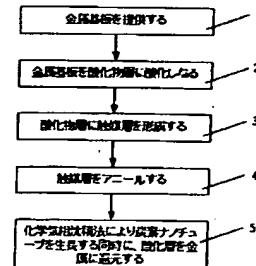
(54)【発明の名称】炭素ナノチューブの製造方法

(57)【要約】

【課題】通常の金属基板に炭素ナノチューブを成長する方法を提供することである。

【解決手段】本発明は下記のステップを含む炭素ナノチューブの製造方法を提供し、金属基板を提供し、炭化水素ガスを提供し、該金属基板の表面を酸化して酸化物層を形成し、該酸化物層に触媒層を形成し、炭化水素ガスを導入して炭素ナノチューブを成長する同時に、該酸化層を還元する。本発明は金属基板に形成された酸化物層により、該金属基板が触媒に対した不良作用を避けられ、成長した後に該酸化層を金属に還元することによって、金属基板に炭素ナノチューブを直接に成長することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭素ナノチューブの製造方法において、
 1) 金属基板を提供するステップと、
 2) 炭化水素ガスを提供するステップと、
 3) 該金属基板の表面を酸化して酸化物層を形成するステップと、
 4) 該酸化物層に触媒層を形成するステップと、
 5) 炭化水素ガスを導入して炭素ナノチューブを成長する同時に、該酸化物層を還元するステップと、
 を含むことを特徴とする炭素ナノチューブの製造方法。

10

【請求項 2】

前記ステップ 2) の中の金属基板は金属板、或は他の材料の基板に形成された金属層を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項 3】

前記基板金属材料は金属、或は合金を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項 4】

前記金属はチタン、ニッケル、銀、鉄、及び銅を含み、前記合金は不さび鋼を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の炭素ナノチューブの製造方法。

20

【請求項 5】

前記酸化層は、厚さ 1 ~ 1 0 0 0 nm であることを特徴とする請求項 1 に記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項 6】

前記金属触媒材料は鉄、コバルト、ニッケル或はその酸化物を含み、前記炭化水素ガスはエチレン或はアセチレンを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項 7】

前記触媒層は、厚さ 1 ~ 1 0 nm であることを特徴とする請求項 1 に記載の炭素ナノチューブの製造方法。

30

【請求項 8】

前記触媒層は、ナノオーダーの触媒粒子を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項 9】

前記ステップ 5) の中の炭素ナノチューブは化学気相堆積法により成長することを特徴とする請求項 1 に記載の炭素ナノチューブの製造方法。

【請求項 10】

前記ステップ 5) の中に、酸化物層は発生した水素により還元することを特徴とする請求項 1 に記載の炭素ナノチューブの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、炭素ナノチューブの製造方法に関し、特に普通の金属基板に炭素ナノチューブのマトリックスを成長する方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

炭素ナノチューブは、アーク放電法による産物中で 1991 年に飯島澄男氏により最初に見出され、詳細が非特許文献 1 に記載されている。炭素ナノチューブはそれぞれの優れた性能を有しているので、電子光学などの領域において広く使用されている。炭素ナノチューブは直径が非常に小さく、数 nm ~ 数 10 nm 間で、より弱い電場により電子を放出

50

することができ、電界放出素子の陰極として使用されるものである。

【0003】

近年、ナノ材料及びその応用領域において、炭素ナノチューブのマトリックス及びその応用領域に対してそれぞれに研究しました。従来技術の電界放出装置は特許文献1に開示されていて、該発明は化学気相堆積法によりシリコン基板に対して垂直した炭素ナノチューブのマトリックスを成長し、下記のようなステップを含み、基板に電化学エッチ法により多孔シリコン層を形成し、該多孔シリコン層に金属触媒層を堆積し、炭化水素ガスを導入し、一定の温度に化学気相堆積法により炭素ナノチューブを成長し、従って、該多孔シリコン層に対して垂直した高さ数 $100\mu\text{m}$ の炭素ナノチューブを得ることがある。

【0004】

しかし、該発明には使用された基板として多孔シリコン或はシリコン片のみが選ばれ、該材料の導電性が金属と比べて弱く多く、電界放出ディスプレーの格子アドレッシングの電極として使用されるには、優れた導電性を有し且つ強電流を維持する必要があり、その他の応用領域において、例えば電子銃、大パワー進行波管など素子の陰極として使用されるには、優れた導電性を有し且つ強電流を維持する必要もある。炭素ナノチューブの優れた導電性を十分に使用されるように、優れた導体と接続しなければならない、該優れた導体として金属が好ましい。しかし、金属材料は化学気相堆積法の成長環境を妨げ易く、例えば、触媒と合金を形成し、或は本体の触媒作用で炭化水素ガスを分解して炭素が堆積し、炭素ナノチューブを正常に成長することはできない。

【0005】

Ch. Emmeneggerなどはシリコン或は金属アルミニウム基板に炭素ナノチューブを成長する方法を提供し、詳細が非特許文献2に記載されている。該方法は主に下記のようなステップを含む。

- 1) シリコン或はアルミニウム基板の表面に厚さ $5\sim10\text{nm}$ の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ フィルムを塗り仕上げる。
- 2) 前記基板を反応炉に送込み、真空環境で炭素ナノチューブの成長温度に加熱する。
- 3) 流速 $100\text{ml}/\text{min}$ の窒素を5分間導入する。
- 4) 流速 $2\text{ml}/\text{min}$ のエチレン及び流速 $98\text{ml}/\text{min}$ の窒素の混合ガスを導入し、 0.5bar の気圧下で $0.5\sim3$ 時間反応する。

【0006】

従って、触媒に成長された炭素ナノチューブのマトリックスが得られ、その直径は該触媒の直径により決め、高さが $10\sim15\mu\text{m}$ 間である。

【0007】

しかし、前記方法には使用されたアルミニウム基板は電界放出装置の陰極として適しない、且つ該方法は基板としてアルミニウム及びその性質と近い幾種の材料のみが選ばれ、普通の金属基板に炭素ナノチューブは直接に成長されない。

【0008】

従って、普通の金属基板に炭素ナノチューブを直接に成長する製造方法を提供する必要がある。

【特許文献1】アメリカ特許第6,232,706号公報

【非特許文献1】「Helical microtubules of graphitic carbon」, Nature, 1991年, 第354巻, p. 56

【非特許文献2】「Carbon Nanotubes Synthesized on Metallic Substrates」, Applied Surface Science, 2000年, 第162~163巻, p. 452~456

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、通常の金属基板に炭素ナノチューブを成長する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0010】

前記の目的を実現するように、本発明は下記のような製造方法を提供し、金属基板を提供し、炭化水素ガスを提供し、該金属基板の表面を酸化して酸化物層を形成し、該酸化物層に触媒層を形成し、炭化水素ガスを導入して炭素ナノチューブを成長する同時に、該酸化物層を還元する。

【発明の効果】

【0011】

従来の技術と比べて、本発明は下記のような長所を有する。触媒層と金属基板はその間に配置された酸化層により離隔することによって、反応中に該金属基板が触媒層の機能を低下させるのが防止され、また、炭素ナノチューブを成長する同時に、発生した水素は該酸化層を還元して金属基板に炭素ナノチューブを直接に成長させ、従って、炭素ナノチューブと該金属基板間の電気的な接続が良好となった。10

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

図1は本発明の炭素ナノチューブの成長方法の流れ図であり、それは下記のようなステップを含む。

【0013】

ステップ1は金属基板を提供する。該金属基板として、金属片、合金片、或は他の材料の基板に形成された金属層或は合金電極が選ばれ、本発明は使用される金属或は合金材料に対して制限はなく、該材料は炭素ナノチューブの成長温度（一般に700～1000℃20間）で下記のような条件のみを満足すればよい。

1、熔化しない。

2、基板材料と共に熔しない。

3、室温から成長温度において、基板材料の熱膨張係数はあまり変化しない。

4、成長過程中に水素を吸収しても、膨張し、或は破れることはない。

【0014】

金属片或は合金片を直接に選べたら、a及び b条件を満足してもよい。

【0015】

大部分の金属材料は前記条件が満足され、例えば、チタン、ニッケル、銀、鉄、銅、不さび鋼、又は他の合金である。前記基板材料としてガラス、シリコン或はブラジル石が選ばれ、その表面に金属層、或は合金電極を形成するため、該表面が一定の平面度を有する必要があり、電極の形成方法はめっき仕上げ法、マグネットロンスパッタ法が選ばれる。30

【0016】

また、整列した炭素ナノチューブを備えるため、まず、前記金属基板の表面を機械研磨或は電解研磨など方法により一定の平面度に達する。

【0017】

ステップ2は前記金属を酸化して酸化層を形成する。つまり、ステップ1から提供する金属基板を酸化し、厚さが1μmより小さい金属酸化層を形成する。金属表面を酸化するための方法は非常に多く、金属基板を空気雰囲気で一定の温度に加熱させ、一定の時間を経た後、その表面に酸化層を形成するのはより簡単だ。40

【0018】

ステップ3は前記酸化層に触媒層を形成する。つまり、ステップ2から提供する金属表面の酸化層に触媒層を形成する。現在、化学気相堆積法には触媒として一般鉄、コバルト、ニッケル及びその酸化物の一つを選び、該触媒層の形成方法としてはビーム蒸発法、他の電気化学的堆積法などを選ぶことができる。該触媒層は厚さ1～10nmである。

【0019】

ステップ4は前記触媒層をアニールする。ステップ3から形成された金属触媒層を有した金属基板をアニールし、該触媒をナノオーダーの触媒粒子に形成させ、金属触媒だったら、アニールする中に酸化反応を発生し、金属材料を金属酸化物に酸化する。アニールして成る粒子の直径は炭素ナノチューブの直径を決める。

10

20

30

40

50

【0020】

ステップ5は化学気相堆積法により炭素ナノチューブのマトリックスを成長し、前記酸化層を金属材料に還元させる。つまり、化学気相堆積法により前記金属基板に炭素ナノチューブのマトリックスを成長する同時に、ステップ2から形成された金属基板上の酸化層を金属材料に還元させる。本発明の成長条件は多孔シリコン基板に炭素ナノチューブのマトリックスを成長する条件とほぼ同じで、炭化水素ガスとしてアセチレンあるいはエチレンを導入し、一定の温度（一般、700～1000℃である）で触媒粒子に炭素ナノチューブを成長し、反応する同時に、炭化水素ガスは水素を放出し、前記酸化層を金属材料に還元させ、従って、炭素ナノチューブは金属基板と直接に接続することが実現できる。

【0021】

10

次に、実施例を合せて本発明の製造方法を詳しく説明する。

【0022】

図2を参照されたい。本発明の第一実施例には高融点（熔点）合金の不さび鋼10を金属基板として、不さび鋼10は融点が1000℃より高く、且つ反応中に水素を吸収して膨張し、或は破わることはなく、その尺度が情況に従って確定する。不さび鋼10の表面は炭素ナノチューブの成長に適する平面度を有しならぬならず、一般、平面度がよければよいほど、成長された炭素ナノチューブの配列が整列で、その平面度は機械研磨、或は電解研磨により実現する。

【0023】

20

次に、図3を参照されたい。不さび鋼10を空気雰囲気で500℃に加熱させ、酸化反応を発生し、不さび鋼10の表面に金属酸化物層12を形成し、その厚さは酸化反応の時間に従って決めて、一般1μmより小さく、10～100nm間が好ましい。

【0024】

図4を参照されたい。ビーム蒸発法により金属酸化物層12に触媒層14を形成し、触媒層14として鉄、コバルト、ニッケル及びその酸化物などが選ばれ、厚さ1～10nmである。従って、触媒層14と不さび鋼間は金属酸化物層12により接続且つ離隔することになる。空気雰囲気下で、触媒層14を300℃にアニールさせ、触媒層14を酸化してナノオーダーの触媒粒子に縮める。

【0025】

30

炭化水素ガスとするエチレンを導入し、化学気相堆積法により触媒層14に炭素ナノチューブのマトリックス16を成長し、触媒層14と不さび鋼10間は金属酸化物層12により離隔するので、反応中に不さび鋼10は触媒の作用を妨げない。エチレンは分解反応を発生し、炭素ナノチューブのマトリックス16を生かす同時に水素を放出し、水素と金属酸化物層12とが還元反応を発生し、金属酸化物層12を金属材料に還元させ、従って、炭素ナノチューブのマトリックス16と不さび鋼10とが直接に接続するのを実現した、図5に示す。

【0026】

40

本発明の第一実施例にはシリコン基板を提供し、該シリコン基板の表面を研磨して一定の平面度に達し、めっきにより該シリコン基板に金属或は合金層を堆積して金属基板になり、ステップ2、ステップ3、ステップ4及びステップ5を経た、該金属基板に形成された炭素ナノチューブを得る。前記シリコン基板としてガラス、ブラジル石が選ばれる。

【0027】

本発明の炭素ナノチューブの製造方法は金属基板材料として普通の金属或は合金が選ばれ、該金属基板を酸化し及び触媒層を形成する方法は前記実施例中に挙げた方法に限定されず、且つ炭素ナノチューブを成長するための炭化水素ガス及び触媒材料は前記実施例中に挙げたのものに限定されない。

【0028】

50

前記は単なる本願におけるより好ましい実施例にすぎず、本発明の請求範囲を限定するものではない。本発明の技術を熟知している者が本考案の思想に基づきなしうる修飾或いは変更は、いずれも本発明の請求範囲に属するものとする。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の炭素ナノチューブの成長方法の流れ図である。

【図2】本発明の炭素ナノチューブの成長方法には使用される基板の模式図である。

【図3】図2に示す基板表面に形成された酸化物層の模式図である。

【図4】図3に示す酸化層に形成された触媒層の模式図である。

【図5】本発明による炭素ナノチューブのマトリックスの模式図である。

【符号の説明】

【0030】

10 不さび鋼

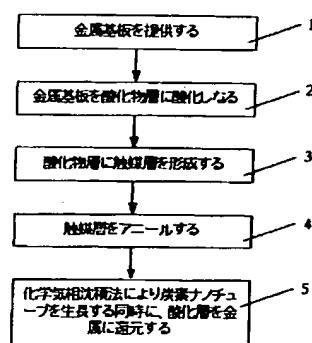
10

12 金属酸化物層

14 触媒層

16 炭素ナノチューブのマトリックス

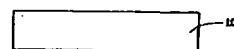
【図1】



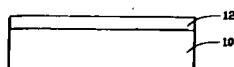
【図5】



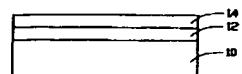
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(74)代理人 100101465
弁理士 青山 正和

(74)代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義

(74)代理人 100107836
弁理士 西 和哉

(74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364
弁理士 実広 信哉

(72)発明者 劉 亮
中華人民共和国北京市海淀区清华園一号

(72)発明者 ▲ハン▼ 守善
中華人民共和国北京市海淀区清华園一号

F ターム(参考) 4G146 AA11 BA12 BB22 BB23 BC09 BC44 CB29